

### (9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# <sup>®</sup> Offenlegungsschrift





DEUTSCHES

**PATENTAMT** 

② Aktenzeichen:

P 43 13 412.2

2 Anmeldetag:

23. 4. 93

43 Offenlegungstag:

27. 10. 94

C 07 D 239/60

C 07 D 401/12

C 07 C 69/66

C 07 C 309/65

C 07 C 309/73

C 07 D 403/12

C 07 D 405/12

C 07 D 409/12

C 07 D 413/12

C 07 D 417/12

C 07 D 491/048

A 01 N 43/54

(51) Int. C1.5:

// C07D 521/00,251/12,307/54,333/24,213/55,277/30,261/08,233/64,231/12 (C07D 491/048,307:00,239:00)C07D 303/48

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Baumann, Ernst, Dr., 67373 Dudenhofen, DE; Rheinheimer, Joachim, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Vogelbacher, Uwe Josef, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Bratz, Matthias, Dr., 67346 Speyer, DE; Theobald, Hans, Dr., 67177 Limburgerhof, DE; Gerber, Matthias, Dr., 67177 Limburgerhof, DE; Walter, Helmut, Dr., 67283 Obrigheim, DE; Rademacher, Wilhelm, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Westphalen, Karl-Otto, Dr., 67346 Speyer, DE

## (Met) aryl-Carbonsäurederivate, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung

5) Die vorliegende Erfindung betrifft 3-(Het)arylcarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

a) Wasserstoff;

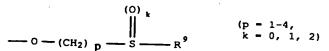
b) eine Succinylimidoxygruppe;

c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter ggf. substituierter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome,

d) ein Rest

 $-(0)_{m}NR^{7}R^{8}$  (m = 0,1)

in dem  $R^7$  und  $R^8$  die folgende Bedeutung haben: Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Phenyl, wobei die organischen Reste jeweils substituiert sein können;  $R^7$  und  $R^8$  gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte  $C_4$ - $C_7$ -Alkylenkette oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkylenkette ggf. mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff; e)  $R^1$  ferner eine Gruppe



in der  ${\sf R}^9$  für ggf. substituiertes Alkyl, Phenyl, Alkenyl oder Alkinyl steht;

f) ein Rest OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> bedeutet:

Wasserstoff oder ein Kation;

ggf. substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Phenyl;

ein über ein Stickstoffatom verknüpfter ggf. substituierter 5gliedriger Heteroaromat;

 $R^{10}$  ferner eine Gruppe  $-N = CR^{11}R^{12}$ , worin  $R^{11}$  und  $R^{12}$  für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Phenyl stehen, wobei diese Reste substituiert sein können;

oder  $\mathbf{R}^{11}$  und  $\mathbf{R}^{12}$  bilden gemeinsam eine ggf. substituierte Alkylenkette;

g) R<sup>1</sup> ferner -NH-SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, wobei R<sup>13</sup> ggf. substituiertes...

#### Beschreibung

#### 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

10 
$$R^6 = Z - CH - Y - X$$

$$R^5 = X$$

$$R^3$$

$$R^4 = X$$

$$X$$

$$X$$

$$R^3$$

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

a) Wasserstoff;

15

20

25

30

40

45

50

55

60

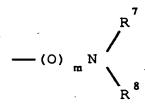
65

b) eine Succinylimidoxygruppe;

c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome- welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

d) ein Rest



in dem in für 0 oder 1 steht und R7 und R8, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende 35 Bedeutung haben:

Wasserstoff;

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wobei diese Reste jeweils ein bis fünf

Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_3 - C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio,  $C_3 - C_6$ -Alkenylthio,  $C_3 - C_6$ -Alkinylthio,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinylcarbonyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyloxycarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxycarbonyl, Di- $C_1 - C_4$ -alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio substituiertes Phenyl; Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio; R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenkette mit einem Hete-

roatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

e) R<sup>1</sup> ferner eine Gruppe

$$-- \circ - (CH_2) p - S - R^9$$

in der  $R^9$  für  $C_1 - C_4$ -Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach, z. B. ein- bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio substituiertes Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

f) bevorzugt einen Rest  $OR^{10}$ , worin  $R^{10}$  bedeutet:

Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

eine  $C_3 - C_8$ -Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei  $C_1 - C_4$ -Alkylreste tragen kann;

eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

eine  $C_1-C_8$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

eine  $C_2-C_6$ -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt:  $C_1-C_4$ -Alkoxyimino,  $C_3-C_6$ -Alkenyloxyimino,  $C_3-C_6$ -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

10

20

30

35

40

45

55

60

eine  $C_3-C_6$ -Alkenyl- oder eine  $C_3-C_6$ -Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;  $R^{10}$  ferner eine Gruppe

$$-N = C <_{R}^{R^{11}}$$

worin R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

 $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1-C_4$ -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  bilden gemeinsam eine  $C_3-C_{12}$ -Alkylenkette, welche ein bis drei  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen tragen kann.

Besonders bevorzugt steht  $R^1$  für eine Hydroxygruppe oder eine  $C_1-C_4$ -Alkoxygruppe; g) oder  $R^1$  bildet einen Rest

in dem R13 bedeutet:

 $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1-C_4$ -Alkoxy-,  $C_1-C_4$ -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

 $R^2 \text{ Halogen, } C_1 - C_4 \text{-Alkyl, } C_1 - C_4 \text{-Halogenalkyl, } C_1 - C_4 \text{-Alkoxy, } C_1 - C_4 \text{-Halogenalkoxy oder } C_1 - C_4 \text{-Alkyl-thio; } C$ 

X Stickstoff oder CR<sup>14</sup>, wobei R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine 3- bis 4-gliedrige Alkylenoder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

 $R^3$  Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio oder  $R^3$  ist mit  $R^{14}$  wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;

 $R^4$  Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio,  $C_1 - C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1 - C_4$ -Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di- $C_1 - C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1 - C_4$ -Alkyla

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefeloder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylamino,  $C_1-C_4$ 

oder Phenyl;

20

45

60

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioalkyl oder Phenyl;

R<sup>6</sup>  $C_1 - C_8$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl oder  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1 - C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1 - C_4$ -Alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z. B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff;

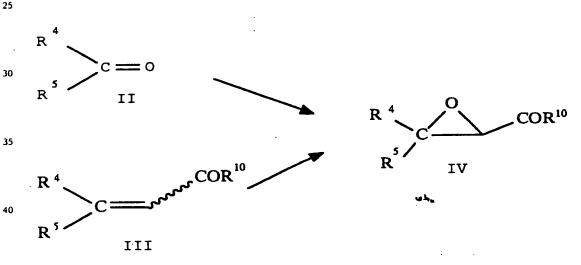
mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R<sup>5</sup> Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

Im Stand der Technik (z. B. EP-A 347 811, EP-A 400 741, EP-A 409 368, EP-A 481 512, EP-A 517 215 und der älteren deutschen Anmeldung P 41 42 570) werden ähnliche Carbonsäurederivate, unter anderem auch 3-Alkoxyderivate beschrieben, jedoch keine, die einen Het(aryl)-Rest in 3-Stellung tragen.

Da die herbizide und/oder bioregulatorische Wirkung und Selektivität der bekannten Verbindungen nicht immer befriedigend ist, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit besserer Selektivität bzw. besserer biologischer Wirkung bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß die eingangs definierten 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate ausgezeichnete herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften haben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht aus von den Epoxiden IV, die man in allgemein bekannter Weise, z. B. wie in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 1983, S. 862 und S. 750 beschrieben, aus den Aldehyden bzw. Ketonen II oder den Olefinen III erhält:



3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI können hergestellt werden, indem man die Epoxide der allgemeinen Formel IV mit Alkoholen oder Thiolen der allgemeinen Formel V, in der R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

Dazu werden Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit einem Überschuß der Verbindungen der Formel V, z. B. 1,2-7, bevorzugt 2-5 Moläquivalenten, auf eine Temperatur von 50-200°C, bevorzugt 80-150°C, erhitzt.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgen. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Metha-

nol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

Die Reaktion wird dabei bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches durchgeführt.

Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren kommen dabei starke organische und anorganische Säuren sowie Lewissäuren in Frage. Beispiele hierfür sind unter anderem Schwefelsäure, Salzsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid-Etherat und Titan (IV)-Alkoholate.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI, in denen die Substituenten die angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII,

10

25

30

35

40

55

65

$$VI + R \xrightarrow{15} N \xrightarrow{R}^{2} I$$

$$VII$$

$$VII$$

in der  $R^{15}$  Halogen oder  $R^{16}$ - $SO_2$ - bedeutet, wobei  $R^{16}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl oder Phenyl sein kann, zur Reaktion bringt. Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d. h. einer Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes VI bewirkt, in einem Temperaturbereich vom Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat wie Alkalimetallcarbonat, z. B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eine metallorganische Verbindung wie Butyllithium oder ein Alkaliamid wie Lithiumdiisopropylamid dienen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Schwefel bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII, die in bekannter Weise aus Verbindungen der allgemeinen Formel VI erhältlich sind und in denen die Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX, in der R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

$$R = \frac{R^4}{R^5} = \frac{R^4}{CH - OSO_2R^{16}} + HS = \frac{R^2}{N}$$

$$VIII$$

$$IX$$

$$R = \frac{R^4}{N} = \frac{R^2}{N}$$

$$N = \frac{R^2}{N}$$

$$N = \frac{R^2}{N}$$

$$N = \frac{R^2}{N}$$

Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d. h. eine Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes IX bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base können neben den oben genannten auch organische Basen wie tertiäre Amine, z. B. Triethylamin, Pyridin, Imidazol oder Diazabicycloundecan dienen.

Verbindungen der Formel I können auch dadurch hergestellt werden, daß man von den entsprechenden Carbonsäuren, d. h. Verbindungen der Formel I, in denen R<sup>1</sup> Hydroxyl bedeutet, ausgeht und diese zunächst auf übliche Weise in eine aktivierte Form wie ein Halogenid, ein Anhydrid oder Imidazolid überführt und dieses dann mit einer entsprechenden Hydroxylverbindung HOR<sup>10</sup> umsetzt. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert oft die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen. Diese beiden Schritte lassen sich beispielsweise auch dadurch vereinfachen, daß man die Carbonsäure in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels wie eines Carbodiimids auf die Hydroxylverbindung einwirken läßt.

Außerdem können Verbindungen der Formel I auch dadurch hergestellt werden, daß man von den Salzen der entsprechenden Carbonsäuren ausgeht, d. h. von Verbindungen der Formel I, in denen R¹ für OM steht, wobei M ein Alkalimetallkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations sein kann. Diese Salze lassen sich mit vielen Verbindungen der Formel R¹-A zur Reaktion bringen, wobei A eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom, Iod oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiertes Aryl- oder Alkylsulfonyl wie z. B. Toluolsulfonyl und Methylsulfonyl oder eine andere äquivalente Abgangsgruppe. Verbindungen der Formel R¹-A mit einem reaktionsfähigen Substituenten A sind bekannt oder mit dem allgemeinen Fachwissen leicht zu erhalten. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und wird vorteilhaft unter Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen, vorgenommen.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R

15

20

25

30

a) Wasserstoff;

b) eine Succinylimidoxygruppe:

c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl;  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl, insbesondere  $C_1-C_2$ -Halogenalkyl wie beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

 $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy, insbesondere  $C_1 - C_2$ -Halogenalkoxy wie Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlor-difluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, insbesondere Trifluormethoxy;

 $C_1-C_4$ -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio und Ethylthio; d) R<sup>1</sup> ferner ein Rest

35

40

45

50

55

65

— (O) m N R 8

in dem in für 0 oder 1 steht und R7 und R8, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff

 $C_1 - C_8$ -Alkyl, insbesondere  $C_1 - C_4$ -Alkyl wie oben genannt;

C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1, 2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl;

C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkinyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und 1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, Cyclooctyl, wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen jeweils ein bis fünf Halogenatome, insbesondere

Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

 $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy wie vorstehend genannt,  $C_3-C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3-C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxy,  $C_3-C_6$ -Alkinylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;

5

10

15

20

30

35

40

45

55

60

65

 $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl;  $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 1-Methylpropylox

 $C_3 - C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinylcarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyloxycarbonyl und  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxycarbonyl, wobei die Alkenyl- bzw. Alkinylreste vorzugsweise, wie voran stehend im einzelnen aufgeführt, definiert sind;

Phenyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, z. B. ein- bis dreifach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio wie beispielsweise 2-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2, 4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2, 4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2, 6-Difluorphenyl; Di- $C_1-C_4$ -Alkylamino wie insbesondere Diinethylamino, Dipropylamino, N-Propyl-N-methylamino,

N-Propyl-N-ethylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Isopropyl-N-ethylamino, N-Isopropyl-N-propylamino;

 $R^7$  und  $R^8$  ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere, z. B. ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio wie insbesondere oben genannt;

oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte, z. B. durch  $C_1-C_4$ -Alkyl substituierte  $C_4-C_7$ -Alkylenkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann wie  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_7-$ ,  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ; e) R<sup>1</sup> ferner eine Gruppe

in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen und R9 für

 $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere oben genannt;

f) R1 ferner ein Rest OR10, worin R10 bedeutet:

Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium oder das Kation eines Erdalkalimetalls wie Calcium, Magnesium und Barium oder ein umweltverträgliches organisches Ammoniumion wie tertiäres C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>-Alkylammonium oder das Ammoniumion:

tertiäres  $C_1 - C_4$ -Alkylammonium oder das Ammoniumion;  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches drei  $C_1 - C_4$ -Alkylgruppen tragen kann;  $C_1 - C_8$ -Alkyl wie inshesonders Mothyl Ethyl Brazzel 1 Mothyl C1 - C4-Alkylgruppen tragen kann;

C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkyl wie insbesonders Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Diinethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_8$ -Cycloakyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

eine C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkylgruppe wie vorstehend genannt, welch ein bis fünf Halogenatome, insbesonders Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Phenyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl,

Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;

eine  $C_2 - C_6$ -Alkylgrupe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt:  $C_1 - C_4$ -Alkoxyimino,  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxyimino,  $C_3 - C_6$ -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

eine  $C_3-C_6$ -Alkenyl- oder eine  $C_3-C_6$ -Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

R<sup>10</sup> ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy, Phenyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3, 5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl;

R<sup>10</sup> ferner ein Gruppe

10

15

20

25

30

35

40

45

50

$$--N = C < \frac{R}{R}^{11}$$

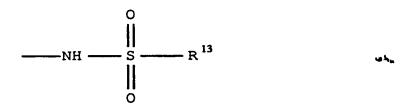
worin R11 und R12, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

 $C_1 - C_8$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio und/oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbesondere vorstehend genannt, tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere, z. B. einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio wobei diese Reste insbesondere den oben genannten entsprechen;

oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  bilden gemeinsam eine  $C_3-C_{12}$ -Alkylenkette, welche ein bis drei  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen tragen und ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wie insbesondere bei  $R^7$  und  $R^8$  genannt;

g) R<sup>1</sup> ferner ein Rest



worin R13 bedeutet:

 $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend genannt, wobei diese Reste einen  $C_1-C_4$ -Alkoxy-,  $C_1-C_4$ -Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können;

Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt;

 $R^2$  die bei  $R^1$  im einzelnen genannten  $C_1 - C_4$ -Alkyl-,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl-,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy-,  $C_1 - C_4$ -Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy; X Stickstoff oder  $CR^{14}$ , worin

R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine 4- bis 5-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist wie  $-CH_2-CH_2-O_-$ ,  $-CH=CH-O_-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-O_-$ ,  $-CH=CH-CH_2O_-$ , insbesondere Wasserstoff und  $-CH_2-CH_2-O_-$ ; R<sup>3</sup> die bei R<sup>1</sup> genannten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy-,

R<sup>3</sup> die bei R<sup>4</sup> genannten  $C_1 - C_4$ -Alkyl-,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl-,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy-,  $C_1 - C_4$ -Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder mit R<sup>14</sup> wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft ist, besonders bevorzugt steht R<sup>3</sup> für Methoxy;

R<sup>4</sup> ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie Furyl, Thienyl, Pyrryl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, beispielsweise 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 4-Pyridyl, Oxa-2,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazolyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl und Triazolyl, wobei die Heteroaromaten ein bis fünf Halogenatome wie vor stehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen

bis drei der folgenden Reste tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, Cyano, Nitro,  $C_1 - C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1 - C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R4 ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, z. B. einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio,  $C_1 - C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1 - C_4$ -alkylamino,  $C_1 - C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxycarbonyl, insbesondere wie bei  $R^7$  und  $R^8$  genannt, sowie beispielsweise 3-Hydroxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 2-Mercaptophenyl, 3-Methoxycarbonylphenyl, 4-Acetylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 3-Brom-2-naphthyl, 4-Methyl-1-naphthyl, 5-Methoxy-1-naphthyl, 6-Trifluormethyl-1naphthyl, 7-Chlor-1-naphthyl, 8-Hydroxy-1-naphthyl;

 $R^5$  Wasserstoff,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxyalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkylthioalkyl oder Phenyl wie insbesondere vorstehend bei  $R^4$  genannt;

 $R^6$   $C_1 - C_8$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl oder  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl wie insbesondere oben genannt, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C1 - C4-Alkoxy,  $C_3 - C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenoxy, wie insbesondere vorstehend genannt;

Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff,

mit der Maßgabe, daß  $R^6$  nicht unsubstituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl bedeutet, wenn  $R^4$  unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R5 Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy und X CH bedeuten. Beispiele für bevorzugte Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

25

10

15

30

35

40

45

50

55

60

	,	DE	43	13	412	A1,
--	---	----	----	----	-----	-----

60	50	40 45	30 35	25	20	15	10	5	
Tabelle									
وم	<b>5</b> 0	R5	ж 6		R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	×	×	77
HO	Phenyl	Methvl	Methyl		OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	E	လ	လ
. <b>H</b> O	Pheny]	Methvl	Methyl	-	OCH <sub>3</sub>	OCH3	Ë	0	လ
OCH,	Pheny1	Methvl	Methyl		OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	СЭ	ဟ	တ
OH OH	Phenyl	i-Propvl	Methyl		OCH <sub>3</sub>	OCH3	CH	0	0
OCH	2-Fluorphenvl	Ethvl	Methyl		OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	СН	0	0
OCAR	3-Chlorobenyl	Propvl	Methyl		OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	z	0	0
ON (CH2) 2	4-Bromphenvl	i-Propvl	Methyl		CF3	$CF_3$	CH	တ	0
	2-mpienv]	Methvl	Methy1	,	OCF3	OCF3	СН	0	တ
HNSO-CAR	3-Thienyl	Methyl	Methvl		CH <sub>3</sub>	CH3	СН	0	0
NHDPopul	2-Fired	Methyl	Methvl		C	ប	СВ	0	0
ONS	2-Fury =	Methv1	Methvl		OCH <sub>3</sub>	<b>ٻ</b>	CH2-CH2-	လ	0
	Dheny!	Ethv1	Ethvl		OCH <sub>3</sub>	CF3	CH	0	0
0H	Phenyl	Propvl	Propyl		OCH <sub>3</sub>	OCF3	Э	0	တ
OCH3	Phenvl	i-Propyl	i-Propyl		OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	0	0
OCAHE	Phenyl	Methyl	s-Butyl		OCH <sub>3</sub>	ដ	Э	S	0
ON (CH2) 2	2-Methylphenyl		Methyl		OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	E	O	0
ON (CH <sub>3</sub> ) 2	3-Methoxyphenyl		Methyl		OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	СН	0	0
ON=C (CH <sub>3</sub> ) 2	4-Nitrophenyl		Methyl		OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH	0	0
NHPhenyl	2-0xazolyl		Methyl		$CF_3$	$CF_3$	S	ഗ	0
ONa	4-0xazolyl	Methyl	Propen-3-yl		OCF3	OCF3	Z	0	လ

	DE	43	13	412	<b>A</b> 1	
--	----	----	----	-----	------------	--

									_													
	7	0	0	0	0	တ	0	0	c	>	တ	တ	တ	0	0	0	0	တ	v:	) C	0	
	>	0	0	0	ഗ	0	0	0	v.	)	တ	ဟ	0	0	0	0	တ	S	w	0	0	
:	× :	z	z	-0-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	z	Z	Z	z	CH		СН	z	E.S	СН	СН	СВ	-CH2-	z	z	z	z	10
r F	2 8	E 5	3	<u>-</u> ၀-	$\mathbb{CF}_3$	OCF3	CH <sub>3</sub>	ប	OCH	,	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	$CF_3$	OCF3	CH <sub>3</sub>	CJ	-0-CH2-CH2-	CF3	OCF3	CH <sub>3</sub>	CJ	15
20	<b>1</b> 8	E 5	: :	OCH3	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	$CF_3$	OCF3	CH <sub>3</sub>	ដ	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	ОСН3	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	20
				,	, 7 .	-y1				. •								<del> </del> -				25
	1-3-v]	o fr	own]	icay.	Cyclopropyimetnyi	ı-ruenyıpropın-3-yı Mattus				~	lap.				Trifluorethyl		2-Methoxyethyl	3-Methoxycarbonyl	rethyl			30
R6	Propin-3-vl	Cvclonenty]	Cvcloberu			Mothers	Mothul	raculăr	Methyl		Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Triflu	Benzyl	2-Meth	3-Metho	propyl 2-Chlorethyl	Methyl	Methyl	35
R <sup>5</sup>	Methyl	Methyl	Methvl	Methyl	Mathyl	Mathyl	Mothyl	- I	Methyl		reny.	ropyr	1-Fropyl	Metnyl	Metnyl	меспут	Metnyl	метпул	Methyl	Methyl	Methyl	40
		ęн	<del>ب</del>	-	I	envl	cz ~ et.hv]-	7	mino-	_	٠,	4									<del></del>	45
R4	5-0xazolyl	3-Isoxazolyl	4-Isoxazolyl	5-Isoxazolvl	Phenyl	2-Hvdroxvphenvl	3-Trifluormethvl-	pheny1	4-Dimethylamino-	pnenyl 2-Imidazolus	4-Tmidazoly1	3-Pvrazolul	4-Pyrazolyl	Phanul	Phenyl	Phonin	Filenyi Phenyl	1 11511 7	2-Pyridyl	3-FYFIGYL	z-rytlayl	50
	Ω≡CH				2	13) 2	НS		て		≡CH				•	<b>v</b> (	, ( •	7	уl	נו נו		55
$\mathbb{R}^1$	0-CH <sub>2</sub> -C≡CH	НО	OCH <sub>3</sub>	OC2H5	ON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ON=C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ONSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		NHPhenyl	ONa	O-CH,-C≡CH	HO	ОСН	OC, He	ON (CH3)	ON (CH <sub>2</sub> )	ON=C (CH <sub>2</sub> ) 2		NH-Phenyl ONa	O=CH·-C=Cu	7	60

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können in Kulturen wie Weizen, Reis und Mais, Soja und Baumwolle, Unkräuter und Schadgräser sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, ein Effekt, der vor allem auch bei niedrigen Aufwandmengen auftritt.

Sie können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen u. a. Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 bis 100%, vorzugsweise 95 bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

40

45

50

55

60

65

1. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-α-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

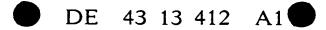
VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation kann im Vorauflauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachs-

tumsstadium 0.001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0.01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:



	Botanischer Name	Deutscher Name
	Allium cepa	Küchenzwiebel
	Ananas comosus	Ananas
5	Arachis hypogaea	Erdnuß
	Asparagus officinalis	Spargel
	Beta vulgaris spp. altissima	Zuckerrübe
	Beta vulgaris spp. rapa	Futterrübe
10	Brassica napus var. napus	Raps
.0	Brassica napus var. napobrassica	Kohlrübe
	Brassica rapa var. silvestris	Rübsen
	Camellia sinensis	Teestrauch
	Carthamus tinctorius	Saflor - Färberdistel
15	Carya illinoinensis	Pekanußbaum
	Citrus limon	Zitrone
	Citrus sinensis	Apfelsine, Orange
	Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica)	Kaffee
20	Cucumis sativus	Gurke
20	Cynodon dactylon	Bermudagras
	Daucus carota .	Möhre
	Elaeis guineensis	Ölpalme
	Fragaria vesca	Erdbeere
25	Glycine max	Sojabohne.
	Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum, Gossypium	Baumwolle
	herbaceum. Gossypium vitifolium)	
	Helianthus annuus	Sonnenblume
30	Hevea brasiliensis	Parakautschukbaum
30	Hordeum vulgare	Gerste
•	Humulus lupulus	Hopfen
	Ipomoea batatas	Süßkartoffeln
	Juglans regia	Walnußbaum
35	Lens culinaris	Linse
	Linum usitatissimum	Faserlein
	Lycopersicon lycopersicum	Tomate
	Malus spp.	Apfel
40	Manihot esculenta	Maniok
	Medicago sativa	Luzerne
	Musa spp. Nicotiana tabacum (N. rustica)	Obst- und Mehlbanane
	Olea europaea	Tabak Ölbaum
	Oryza sativa	
45	Phaseolus lunatus	Reis
	Phaseolus vulgaris	Mondbohne Buschbohne
	Picea abies	Rotfichte
	Pinus spp.	Kiefer
50	Pisum sativum	Gartenerbse.
	Prunus avium	Süßkirsche
	Prunus persica	Pfirsich:
	Pyrus communis	Birne
55	Ribes sylvestre	Rote Johannisbeere
33	Ricinus communis	Rizinus
	Saccharum officinarum	Zuckerrohr
	Secale cereale	Roggen
	Solanum tuberosum	Kartoffel
60	Sorghum bicolor (S. vulgare)	Mohrenhirse
	Theobroma cacao	Kakaobaum
	Trifolium pratense	Rotklee
	Triticum aestivum	Weizen
65	Triticum durum	Hartweizen
	Vicia faba	Pferdebohnen
	Vitis vinifera	Weinrebe
	Zea mays	Mais

Die Verbindungen der Formel I können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze verschiedenartig beeinflussen und werden deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt. Die Wirkungsvielfalt der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem

a) von der Pflanzenart und -Sorte.

b) vom Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit.

c) von dem Applikationsort und -verfahren (z. B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen)

d) von klimatischen Faktoren, z.B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität,

e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),

f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich

g) von der angewendeten Konzentration der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert.

Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern sowie lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerns" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alternanz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z. B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winterraps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z. B. Wintergetreide, ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und — wegen der relativ geringen Blatt bzw. Pflanzenmasse — dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z. B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.

B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Citrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Citrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, d. h. die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht-, bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen, weil u. a.

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird.

- eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden,

- die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und

- das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflußt wird.

15

35

55

Besonders gut eignen sich sich Verbindungen I zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d. h. durch die Wurzel sowie — besonders bevorzugt — durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

Die Aufwandmenge an Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit nicht kritisch. Die optimale Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0.001 bis 50 g, vorzugsweise 0.01 bis 10 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von 0.001 bis 10 kg/ha, bevorzugt 0.01 bis 3 kg/ha, insbesondere 0.01 bis 0.5 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2.6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z. B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy- bzw. Heteroaryloxy-phenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Synthesebeispiele

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel VI

4

Beispiel 1

3-Methoxy-3-(3-methoxyphenyl)-2-hydroxybuttersäuremethylester

19.5 g (88 mmol) 3-(3-Methoxyphenyl)-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst und mit 0,1 ml Bortrifluorid-Etherat versetzt. Man rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in Essigester aufgenommen, mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 21,1 g eines schwach gelben Öls.

Ausbeute: 94% (Diastereomerengemisch 1:1)

10

20

25

30

35

40

55

60

65

Beispiel 2

### 3-Benzyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

9.6 g (50 mmol) 3-Phenyl-2.3-epoxybuttersäuremethylester werden in 150 ml Benzylalkohol gelöst und mit 0.5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 50°C und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat-Lösung destilliert man den überschüssigen Benzylalkohol am Hochvakuum ab und reinigt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit n-Hexan/Essigester 9:1. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 6,5 g eines farblosen Öls.
 Ausbeute: 43% (Diastereomerengemisch 3:2)

Analog wurden alle in Tabelle 1 genannten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 1

Zwischenprodukte der Formel VI mit R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>

Nr. R6 R4 R5 Diastereo- Fp. 15 meren [°C] 1.1 Methyl 3-Methoxyphenyl Methyl 1:1 Öl 1.2 Benzyl Phenyl Methyl 3:2 Öl 1.3 Methyl 2-Fluorphenyl Methyl 20 1:1 Öl 1.4 Methvl 4-i-Propylphenyl Methyl 1.5 Methyl 2-Methylphenyl Methyl 2:1 Öl 1.6 Methyl 3-Methylphenyl Methyl 25 1.7 Methyl 4-Methylphenyl Methyl 1.8 Methyl 3-Nitrophenyl Methyl 1.9 Methyl 4-Bromphenyl Methyl Öl 3:1 1.10 Methyl 2-Furyl Methyl 30 1.11 Methyl 3-Furvl Methyl 1.12 Methyl 2-Thienyl Methyl 1.13 Methyl 3-Thienyl Methyl 1.14 Methyl 2-Pyridyl 35 Methyl 1.15 Methyl 3-Pyridyl Methyl 1.16 Methyl 4-Pyridyl Methyl 1.17 Methyl 2-Thiazolyl Methyl 40 1.18 Methyl 3-Isoxazolyl Methyl 1.19 Methyl 4-Imidazolyl Methyl 1.20 Methyl 2-Pyrazolyl Methvl 1.21 4-Chlorphenyl Methyl Methyl Öl 2:1 45 1.22 Benzyl 3-Methylphenyl Methyl Öl 1:1

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel I

#### Beispiel 3

3-Benzyloxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure-methylester

3 g (10 mmol) 3-Benzyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,3g (12mmol) Natriumhydrid versetzt. Man rührt 1 Stunde und gibt dann 2,2 g (10 mmol) 4.6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolisiert, mit Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und das Lösungsmittel am Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methyl-t-butylether versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 2,4g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 55% (Diastereomerengemisch 1:1) Fp.: 115-117°C

#### Beispiel 4

3-Benzyloxy-3-phenyl-2-(4.6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

50

65

5

1.4 g (3 mmol) 3-Benzyloxy-3-phenyl-2-(4.6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxybuttersäuremethylester (Bsp. 3) werden in 20 ml Methanol und 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 3,7 g 10% NaOH-Lösung versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 60°C und 12 Stunden bei Raumtemperatur, destilliert die Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf. Nun wird mit Essigester zur Entfernung von nicht umgesetztem Ester extrahiert. Anschließend stellt man die Wasserphase mit verdünnter Salzsäure auf pH 1-2 und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig Aceton versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 1,2 g eines Ausbeute: 88%

Fp.: 165°C (Zersetzung, Diastereomerengemisch 3:2)

#### Beispiel 5

3-Benzyloxy-3-phenyl-2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)thio]-buttersäuremethylester

11 g (25 mmol) 3-Benzyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, 3 g (30 mmol) Triethylamin zugegeben und unter Rühren 3.2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird in DMF aufgenommen und bei 0°C zu einer Suspension von 12.9 g (75 mmol) 4,6-Dimethoxypyrimidin-2-thiol und 8,4 g (100mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml DMF getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und weiteren 2 Stunden bei 60°C gießt man auf 1 l Eiswasser und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Nach Trocknen verbleiben 3.2 g eines weißen Pulvers. Ausbeute: 29% (Diastereomerengemisch 1:1)

DE 43 13 412 A	DE	43	13	412	$\mathbf{A}$
----------------	----	----	----	-----	--------------

$^{\circ}$ CH $^{\circ}$	X .	-0-¢-cH-Y-	$k^2 \cos^1 N = \langle$	0— CH <sub>3</sub>
	· ·	R°-0-		

Nr.	R6 R4	R4	R5	×	R1	Diasterenmere Fro. (OC)	Fp. (0C)
2.1	Benzyl	Phenyl	Methyl	0	OCH <sub>3</sub>	1:1	115-117
2.2	Benzyl	Phenyl	Methy1	0	. но	3:2	165 (Zers
2.3	Benyzl	Phenyl	Methy1	လ	OCH <sub>3</sub>	1:1	•
2.4	Benyzl	Phenyl	Methy1	တ	НО		
2.5	Methyl	2-Fluorphenyl	Methy1	0	ОСН	1:1	126-128
5.6	Methyl	2-Fluorphenyl	Methy1	0	. но		
2.7	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	0	OCH <sub>3</sub>	1:0	131-132
2.8	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methy1	0	НО	1:0	187-189
2.9	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	0	OCH <sub>3</sub>		
2.10	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	0	НО		
2.11	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	0	OCH <sub>3</sub>	3:1	122-124
2.12	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	0	НО	1:1	135-137
2.13	Methyl	3-Methylphenyl	Methy1	0	OCH <sub>3</sub>		
2.14	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl	0	ЮНО		
2.15	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl	0	OCH <sub>3</sub>		

Tabelle 2

он осн<sub>3</sub> он осн<sub>3</sub> он осн<sub>3</sub> он осн<sub>3</sub> он 00000000000000 10 Methyl Methy1 Methy] Methy1 Methy] Methy] Methy] Methy] Methy] Methyl Methyl Methy] 15

-Chlorphenyl -Chlorphenyl -Bromphenyl -Isoxazoly 3-Isoxazoly -Imidazoly] -Imidazoly 25 -Thiazolyl -Pyridyl -Pyridyl -Thieny] -Pyridyl -Pyridyl 3-Furyl 2-Furyl 3-Furyl **dethyl** Methy1 Methyl Methyl Methyl Methy1 Methyl Methyl Methyl Methyl Methyl 40

#### Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der 3-(Het)aryl-carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0% Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

Zum Zweck der Nachauflaufanwendung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefä-

Be verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung beträgt 0,125 bzw. 0,06 kg/ha a.S.

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

65

L
)

Lateinischer Name	Deutscher Name	Abkürzung
Gossypium hirsutum	Baumwolle	GOSHI
Amaranthus retroflexus	Amarant	AMARE
Setaria faberlii	Große Borstenhirse	SETFA
Setaria viridis	Grüne Borstenhirse	SETVI
Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten	SOLNT

Die in Tabelle A zusammengestellten Ergebnisse zeigen die überlegene herbizide Wirkung sowie die bessere Selektivität der erfindungsgemäßen Verbindung Nr. 22 im Vergleich zu der aus EP-A 409 368 bekannten Vergleichssubstanz A

$$C_6H_5$$
  $N$ 
 $C_6H_5$   $N$ 

Tabelle A

Beispiele zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen sowie Selektivität in der Beispielkultur Baumwolle bei Nachauflaufanwendung von 0,125 bzw. 0,06 kg a.S./ha im Gewächshaus

$$C_6H_5$$
  $N$ 
 $C_6H_5$   $N$ 

R <sup>6</sup>	CH <sub>2</sub> -Phenyl	CH <sub>3</sub>
BspNr.	2.2	A

Schädigung	in	용
Schaargang		•

	0,125 kg/ha	0,06	kg/ha 0,125 kg/ha	0,06 kg/ha	50	
GOSHI	10	· 5	35	20	30	
SETFA	100	100	75	70		
SETVI	100	98	80	60		
AMARE	98	98	100	75	55	
SOLNI	100	100	98	90		

#### Patentansprüche

1. 3-(Het)arvl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

DE 43 13 412 A1

$$R^{6} = Z - C - CH - Y$$

$$N = X$$

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: RI

a) Wasserstoff:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

b) eine Succinylimidoxygruppe;

c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkyl-

d) ein Rest

in dem in für 0 oder 1 steht und R7 und R8, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff;

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,  $C_3-C_6-Alkenyloxy,\ C_3-C_6-Alkinyloxy,\ C_1-C_4-Alkylthio,\ C_3-C_6-Alkenylthio,\ C_3-C_6-Alkinylthio,\ C_$  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkinylcarbonyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyloxycarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxycarbonyl, Di- $C_1 - C_4$ -alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio substituiertes

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alky

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C3-C6-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff; e) R1 ferner eine Gruppe

in der R<sup>9</sup> für  $C_1 - C_4$ -Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio substituiertes Phenyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl oder  $C_3 - C_6$ -Alkinyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

f) ein Rest OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> bedeutet:

i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

ii) eine  $C_3 - C_8$ -Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei  $C_1 - C_4$ -Alkylreste tragen kann;

iii) eine C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ oxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits

jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

iv) eine  $C_1 - C_8$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

v) eine  $C_2 - C_6$ -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt:  $C_1 - C_4$ -Alkoxyimino,  $C_3 - C_6$ -Alkenyloxyimino,  $C_3 - C_6$ -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino; vi) eine  $C_3 - C_6$ -Alkenyl- oder eine  $C_3 - C_6$ -Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio; ix)  $R^{10}$  ferner eine Gruppe

$$-N = C < R^{11}$$

$$R^{12}$$

worin R11 und R12, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

 $C_1 - C_8$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1 - C_4$ -Alkoxy-,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  bilden gemeinsam eine  $C_3-C_{12}$ -Alkylenkette, welche ein bis drei  $C_1-C_4$ -Alkylengruppen tragen kann;

g) oder R1 bildet einen Rest



in dem R<sup>13</sup> bedeutet:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1 - C_4$ -Alkoxy-,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl. das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

 $R^2$  Halogen,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

X Stickstoff oder  $CR^{14}$ , wobei  $R^{14}$  Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit  $R^3$  eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;  $R^3$  Halogen,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkyl-Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkyl

thio oder R<sup>3</sup> ist mit R<sup>14</sup> wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft; R<sup>4</sup> Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere ein bis drei der folgenden Reste

substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkylamino,  $C_1 - C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1 - C_4$ -Alkylamino, Ci -  $C_4$ 

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefeloder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_1-C_4$ -Alkylamino,  $C_1-C_4$ -Alkylamino,  $C_1-C_4$ -Alkylamino,  $C_1-C_4$ -Alkylamino,  $C_1-C_4$ -Alkylamino,  $C_1-C_4$ -Alkylamino,  $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl oder Phenyl;

50

55

65

R<sup>5</sup> Wasserstoff,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxyalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkylthioalkyl oder Phenyl;

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkinyl oder C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils einoder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z. B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy' C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R<sup>5</sup> Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

2. 3-Arylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen R<sup>4</sup> Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, bedeutet und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

3. 3-Arylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2, in denen Z Sauerstoff, R<sup>4</sup> Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, R<sup>5</sup> Methyl, X CH, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und Y, R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

4. 3-Hetarylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen R<sup>4</sup> ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1 ist und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5. 3-Hetarylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 4, in denen Z Sauerstoff, R<sup>4</sup> ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1, R<sup>5</sup> Methyl, X CH, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und Y, R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

6. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1-5 und übliche inerte Zusatzstoffe.

7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken äßt.

8. Mittel zur Beeinflussung des Pfranzenwachstums, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 und übliche inerse Zusatzstoffe.

Ansprüchen 1 bis 5 und übliche inerte Zusatzstoffe.

9. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

10. 3-(Het)arylcarbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,

$$R^{\frac{6}{2}} = Z - C - CH - OH \qquad VI$$

$$R^{\frac{5}{2}} = COR^{\frac{1}{2}}$$

in der  $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben. 11. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI,

$$R^{\frac{6}{2}} = Z - C - CH - OH \qquad VI$$

$$R^{\frac{5}{2}} = COR^{\frac{1}{2}}$$

dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,

in der R1, R4 und R5 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel V,

Formel VIII.

in der R6 und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

12. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1. wobei Y Sauerstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)carbonsäurederivate der Formel VI,

$$R^{\frac{6}{2}} = Z - C - CH - OH \qquad VI$$

$$R^{\frac{5}{2}} = COR^{\frac{1}{2}}$$

in der die Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylderivaten der allgemeinen Formel VII,

in der  $R^{15}$  Halogen oder  $R^{16}SO_2$ - bedeutet, wobei  $R^{16}$  für  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl oder Phenyl steht, in einem inerten Lösungsmittel unter Zugabe einer geeigneten Base umsetzt. 13. Verfahren zur Herstellung von 3-Het(aryl)carbonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)carbonsäurederivate der allgemeinen

$$R = \frac{R^{4}}{R} = \frac{R^{4}}{C - CH - OSO_{2}R} = \frac{16}{R^{5} - COR^{1}}$$
VIII

in der die Substituenten die in Anspruch 12 angegebene Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylthiolen der allgemeinen Formel IX,

in der R2, R3 und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

65

- Leerseite -